

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-226461
(43)Date of publication of application : 17.08.1992

(51)Int.Cl. G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/004
G03F 7/029
G03F 7/26

(21)Application number : 03-081153 (71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>
(22)Date of filing : 22.03.1991 (72)Inventor : ALLEN ROBERT D
WALLRAFF GREGORY M
SIMPSON LOGAN L
HINSBERG III WILLIAM D

(30)Priority
Priority number : 90 513741 Priority date : 24.04.1990 Priority country : US

(54) LIQUID APPLICATION TYPE AQUEOUS-PROCESSABLE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the photoresist having high sensitivity and high resolution by using a (tertiary-butyl methacrylate)/(methyl methacrylate)/(methacrylic acid) polymer binder and an initiator that generates an acid when it is exposed to radiation, as components of the composition.

CONSTITUTION: In this composition, the film-forming polymer binder used is an acrylic polymer that has acid-convertible side chains and is capable of forming a photoresist by allowing it to react with a selected luminescent agent through chemical-sensitizing reaction. Polymer chains of the polymer binder consist of a first monomer that provides a polymer main chain with the acid-sensitive side chain groups, a second monomer that is selected from alkyl methacrylates, alkyl acrylates and combinations of them, and a third monomer that is selected from acryl-based carboxylic acids and methacryl-based carboxylic acids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-226461

(43)公開日 平成4年(1992)8月17日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F	7/039	501	7124-2H	
	7/004	503	7124-2H	
		511	7124-2H	
	7/029		9019-2H	
	7/26		7124-2H	

審査請求 有 請求項の数 6 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-81153
(22)出願日	平成3年(1991)3月22日
(31)優先権主張番号	513741
(32)優先日	1990年4月24日
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(72)発明者	ロバート・デイビッド・アレン アメリカ合衆国カリフォルニア州(95125) サンホゼ、オールドアールマーデン2939
(74)代理人	弁理士 塙宮 孝一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体適用型の水性処理可能なホトレジスト組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】液体適用型の水性処理可能なホトレジスト組成物を提供する。

【構成】液体適用型レジストは、第3-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸の重合体結合剤および放射線に露光されると酸を発生する開始剤を含有する。これらの新規な一群の重合体は、高感光性で高解像力を有するホトレジストに使用される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フィルム形成性重合体結合剤および

(B) 放射線に露光されると酸を発生する開始剤からなり、そして前記重合体結合剤の重合体鎖が下記の三元共重合性単位：

(1) 重合体主鎖に、酸感受性側鎖基を付与する第一の単量体、

(ii) アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートおよびその組合せよりなる群から選ばれる第二の単量体、および

(iii) アクリレート系のカルボン酸およびメタクリレート系のカルボン酸よりなる群から選ばれる第三の単量体からなる、水性媒体中で処理することができる液体適用型の感光性レジスト組成物。

【請求項2】 (A) フィルム形成性三元共重合体結合剤および

(B) 放射線に露光されると酸を発生する開始剤からなり、そして前記三元共重合体結合剤の重合体鎖は、下記の三元共重合性単位：

(1) 重合体主鎖に、酸感受性側鎖基を付与する、カルボン酸の第3-ブチルエステルおよびフェノールの第3-ブチルカーボネートよりなる群から選ばれる第一の単量体、

(ii) アルキルメタクリレートである第二の単量体、および

(iii) アクリレート系のカルボン酸およびメタクリレート系のカルボン酸よりなる群から選ばれる第三の単量体からなる、水性媒体中で処理することができる液体適用型の感光性レジスト組成物。

【請求項3】 (A) フィルム形成性三元共重合体結合剤および

(B) 放射線に露光されると酸を発生する開始剤からなり、そして前記三元共重合体結合剤の重合体鎖は、下記の三元共重合性単位：

(1) 重合体主鎖に、酸感受性側鎖基を付与する、第3-ブチルアクリレートおよび第3-ブチルメタクリレートよりなる群から選ばれる第一の単量体、

(ii) アルキルメタクリレートである第二の単量体、および

(iii) アクリレート系のカルボン酸およびメタクリレート系のカルボン酸よりなる群から選ばれる第三の単量体からなる、水性媒体中で処理することができる液体適用型の感光性レジスト組成物。

【請求項4】 第二の単量体が、メチルメタクリレートである、請求項3に記載の液体適用型の感光性レジスト組成物。

【請求項5】 第三の単量体が、アクリル酸およびメタ

10

20

30

40

50

2

クリル酸よりなる群から選ばれる、請求項3に記載の液体適用型の感光性レジスト組成物。

【請求項6】 三元共重合体結合剤が、第3-ブチルメタクリレート約10～50重量%、メチルメタクリレート30～70重量%およびメタクリル酸5～20重量%からなる、請求項3に記載の液体適用型の感光性レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は概して、種々のリソグラフ用途に有用な水性処理可能な液体適用型のホトレジスト組成物に関するものであり、特に本発明は酸-可変性(acid-labile)側鎖基を有するアクリル系共重合体、三元共重合体、四元共重合体などの重合体をベースとしており、この酸-可変性側鎖基が、化学的増幅反応で、光酸発生剤と反応し、現存する系よりも高い解像力を有するポジ型ホトレジストを生成する、一群のホトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 新しいリソグラフ用材料の開発において、より高い解像力に対する要求が継続して増大している。ドライフィルムホトレジストである一群の「RISTON」は、回路板の製造に広く使用されている。これらの材料は、多官能性単量体の光開始性遊離基重合にもとづくものであり、交差結合により露光域の不溶化を導くものである。このようなレジストは発生する各遊離基に対して、多数の共有結合が生成される重合の性質から高感度を示す。しかしながら、現像処理中に膨潤する傾向を有し、露光工程中に酸素不透過性カバーシートが必要であり、そして解像力に限界があるという、このレジスト化学に固有の欠点を有する。

【0003】 酸触媒連鎖反応(たとえば、重合、解重合、側鎖開裂など)にもとづく、化学的に増幅されたレジスト系のデザインは、ミクロリソグラフィにおける高感度レジスト系に発展させる経路として認識されている。このような系は、たとえば、H. ItoおよびC. G. WilsonによりPolymers in Electronics (Davidson I. 編集, ACS Symposium Series 242, American Chemical Society, Washington D.C., 1984) の第11頁に記載されている。これらの系は、化学的増幅によって、高感度を有し、かつまた遊離基にもとづく系の欠点もない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、電気回路形成用途、たとえば印刷回路板製造などのための高感度を得る手段として、酸触媒による化学的増幅にもとづいて動作するように意図された、一群の新規なホトレジスト組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明による材料によつ

て、水性施用のためおよび水性処理可能用途のための改善された解像力、実質的に任意の所望の波長における像形成能力および容易に制御可能な熱的物性が得られる。

【0006】本発明の感光性レジスト組成物は、

(A) フィルム形成性重合体結合剤および

(B) 放射線に露光されると酸を発生する開始剤からなり、上記重合体結合剤の重合体鎖は、下記の重合性単位：

(i) 重合体主鎖に、酸感受性側鎖基を付与する第一の単量体、

(ii) アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートおよびその組合せよりなる群から選ばれる第二の単量体、および

(iii) アクリレート系のカルボン酸およびメタクリレート系のカルボン酸よりなる群から選ばれる第三の単量体

からなるものである。

【0007】液体適用型感光性レジスト組成物の場合は、第一の単量体は、好ましくはカルボン酸の第3-ブチルエステルである。第二の単量体は、最も好ましくはメチルメタクリレートであり、そして第三の単量体は、最も好ましくはメタクリル酸である。

【0008】〔好適態様の詳細な説明〕

本発明のホトレジスト組成物は、フィルム形成性重合体結合剤を含有する。この結合剤は、化学的增幅反応で選ばれた光酸発生剤と反応して、ポジ型ホトレジストを形成する酸-可変性の側鎖基を有するアクリル系重合体である。

【0009】フィルム形成性結合剤を構成するアクリル系重合体は、重合体主鎖に、酸感受性側鎖基を付与する第一の単量体を包含する。好ましい酸-可変性側鎖基は、カルボン酸化合物の第3-ブチルエステルおよびフェノール化合物第3-ブチルカルボネートであるが、広範囲の酸-可変性基が本発明において動作することができるものと理解されるべきである。たとえば、H. Ito, C. G. WillsonおよびJ. M. J. Frechetの米国特許第4,491,628号には、さらに別の酸感受性基があげられており、この記載をここに参考資料として組入れる。本発明を実施する上で有用な好ましい酸感受性基には、アクリレートの第3-ブチルエステルおよびメタクリレートの第3-ブチルエステルがあげられる。

【0010】第一の単量体は、好ましくは、存在する全重合性単位の合計にもとづき約10～50重量%の範囲で重合体結合剤中に存在する。

【0011】重合体結合剤の生成に使用する第二の種類の単量体は、アルキルメタクリレート、アルキルアクリレートおよびその組合せ、たとえばメチルメタクリレート(MMA)またはエチルメタクリレート、エチルアクリレート(EA)あるいはブチルアクリレートよりなる群から選ばれる。最も好適な第二の単量体は、メチルメ

10

20

30

40

50

タクリレートおよび(または)エチルアクリレートである。

【0012】第二の単量体を構成する単量体(1種または2種以上)の選択は、少なくとも部分的に、重合体結合剤のガラス温度(Tg)要件に依存し、このガラス温度要件は、当該組成物が水性適用型か、またはドライフィルム適用型かによって異なる。第二の単量体は、存在する全重合性単位の合計にもとづき30～70重量%の範囲で、重合体結合剤中に存在する。

【0013】第三の単量体は、好ましくはアクリレート系のカルボン酸およびメタクリレート系のカルボン酸、たとえばアクリル酸およびメタクリル酸よりなる群から選ばれる。この第三の単量体の選択はまた、当該重合体結合剤のガラス温度(Tg)要件に左右される。第三の単量体は好ましくは、存在する全重合性単位の合計にもとづき、約5～30重量%の範囲で重合体中に存在する。

【0014】前記の種類に入る重合体の製造は当業者に周知である。すなわち公知技術を使用して容易に製造することができる。一例として、メタクリレートおよびアクリレートの单一重合体、共重合体、三元共重合体、四元共重合体等の重合体は、遊離基溶液重合によって合成される。この重合用の溶媒の選択は、単量体の溶解性、開始剤および生成される重合体の種類、沸点、価格などのような因子によって支配される。

【0015】重合の開始には、種々のアゾ開始剤およびパーオキシド開始剤を使用することができる。代表的合成方法においては、生成された重合体が、100%変換率として、10～50% (重量/重量) の最終濃度に達するように、所望の単量体と溶媒(THF、MEKなど)とを、反応容器に装入する。次いで、開始剤(代表的には、AIBNまたはBPO)を、所望の分子量に応じて、0.05%～1.0% (単量体に対して) のレベルで装入する。この系に窒素を吹き付け、酸素を除去する。重合は、代表的に60～80°Cで、10～24時間行なう。重合体は非溶剤(炭化水素または水)中に沈殿させることによって単離し、採取し、次いで真空中に高められた温度で乾燥させる。

【0016】本発明の感光性レジスト組成物に使用される開始剤または光酸発生剤は、放射線に露光されると強酸を生じるものである。これらは、文献に記載されており、露光技術理論により、アリールジアソニウム、ジアリールヨードニウムおよびトリアリールスルホニウム金属ハライドを包含する。その他の光酸発生剤は、たとえばGeorge H. Smithの米国特許第4,250,053号に記載されており、これらの記載を参考資料としてここに組入れる。非イオン性光酸発生剤もまた周知であり、当該刊行物に開示されている。この光酸発生剤は、重合体結合剤中に、重合体に対して約1～20% (重量/重量) の範囲で存在するのが好ましい。

【0017】本発明のホトレジスト組成物はまた、案外

部中央部から可視部光までの範囲の長波長に光酸発生剤を増感させることができる増感剤を含有することができる。意図する用途に応じて、このような増感剤は、多環状芳香族化合物、たとえばビレンおよびペリレンを包含する。

【0018】光酸発生剤の増感は周知であり、前記の米国特許第4,250,053号およびC. Rehnerの米国特許第4,371,605号に記載されている。本発明のホトレジスト組成物を可視部光に対して増感させるために有用なあるいはレーザー直接画像形成性ホトレジストにおいて有用な好適増感剤は、Robert D. Allenらの1989年12月27日付出願の継続中の米国特許出願第07/458,048号に記載されており、この記載を参考資料としてここに組入れる。しかしながら、本発明は、特定の種類の増感剤または光酸発生剤の使用に制限されるものではない。

【0019】新規なフィルム形成性重合体結合剤および選ばれる光酸発生剤によって、「化学的増幅」として公知の画像形成技術を使用する画像形成方法で用いるのに好適なホトレジスト組成物が提供される。

【0020】酸-可変性結合剤として使用されるメタクリレート三元共重合体は、強固なフィルム形成特性を有するが、さらによく、その「化学的増幅」メカニズム（オニウム塩の光合成、酸発生および側鎖基の脱保護を包含する）は、高い感度、高いコントラストおよび酸素に対する非感受性を組合せてもたらすことが可能な点できわ立っている。化学的増幅に関しては、H. Itoらの前記米国特許第4,491,628号に記載されており、この記載を引用してここに組入れる。

【0021】前記の種類の第一単量体、第二単量体および第三単量体から選ばれ、本発明のレジストに使用される重合体用材料は、当該重合体をホトレジストとして、きわ立って適するものとする性質を有する。第3-ブチルエステル単量体は、酸触媒による脱保護メカニズムの基礎となる酸感受性基を付与する。アクリレート/メタクリレート単量体はフィルムの強度を増大させ、他方、アクリル酸/メタクリル酸単量体は、露光されたレジストの現像速度の制御を助ける。

【0022】水性レジストの場合には、メチルメタクリレート/第3-ブチルメタクリレート/メタクリル酸の三元共重合体は、公知技術にはみられない利点を提供する。これらの三元共重合体は、強固なフィルムを形成し、かつまた酸触媒による画像形成メカニズムにより高い感度を有する。これらのレジストが非膨潤性および高いコントラストを有することから、回路板の製造に使用されている現存のホトレジストに比較して、さらに高い解像力を可能にする。

【0023】従って、上記単量体はそれぞれ、樹脂系の構成において不可欠の役割を満たす。第3-ブチルエステル単量体（たとえば第3-ブチルメタクリレート）

（TBMA）は、重合体に酸感受性を付与する、すなわ

ち光発生された酸は、重合体鎖中の側鎖基と反応し、この重合体を水性基材現像剤中に可溶性にする。しかしながら、単純なボリ（第3-ブチルメタクリレート単一重合体は、その価格の点からも機械的性能が劣り、かつまた種々の慣用の酸発生剤に対して適合性を有していないため電気回路形成には不適当である。

【0024】さらに望ましい樹脂は、メチルメタクリレートおよび（または）エチルアクリレートとの共重合によって生成される。この「無活性」の単量体との共重合は、機械的性質の劇的な増大をもたらし、かつまた価格上の利益をもたらす。さらにまた、この重合体フィルム中における、最も一般的な光開始剤の溶解性の増加は、感度の予想外の増大を導く。これらの共重合体は、光酸生成性化合物と配合した場合には、優れた画像形成性材料である。それらの唯一の制限因子は、完全水性現像剤（たとえば、炭酸ナトリウム水溶液）中における処理可能性に欠けていることである。

【0025】第三の単量体の付加は、望ましい現像可能性の達成に必須である。メタクリル酸および（または）アクリル酸を、上記二種の単量体と三元共重合させる。組成上のウインドウが存在し、それにより露光領域には、充分に迅速で、しかも実用的な現像速度が存在するが、非露光領域は現像剤の攻撃を示さない。この酸単量体の添加は、コントラストの欠落を導くものと考えられていたが、この比較的広いウインドウの境界内では、コントラストは優れている。これらの三元共重合体は、水性現像可能性、良好な機械的性質、安い価格、優れた接着性および格別の解像力を導く優れたコントラストの組合せという相乗効果を有する物質である。

【0026】これらの三元共重合体は、高解像力を有するノボラック基材ホトレジストに共通して見い出されるものと同様の優れた現像特性を示す。初期発光期間、統一しての迅速な現像の第二段階は両種の材料に共通であり、高いコントラスト、従って高い解像力を導く。

【0027】

【実施例】次例は、本発明を説明しようとするものである。

例

MMA、TBMAおよびMAAの44140/16（重量比）の組成を有する三元共重合生成物を、シクロヘキサン溶液中で、上記で引用した米国特許出願第07/458,048号に記載されている増感組成物と組合せて、好ましい水性ホトレジストを調製した。この溶液を銅基板に適用し、約5ミクロンのフィルム厚さを得た。これに、Excellon可視レーザー直接書き込み用具を用いて画像形成し、次いで処理した。

【0028】この用具を使用し、照射量を順次増加して、大型パッドを露光し、次いで105°Cでポストペーパークし、次いで1.2%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理した。使用条件の下に、レジストを基板に対して鮮明に

するのに要する最低照射量は 6 mJ/cm^2 であった。コントラスト γ 、すなわちフィルム厚さの傾斜対 \log 照射量曲線は 10 より大きい。コントラストは解像力に関連しており、このレジストのコントラストは、慣用の材料よりさらに 1 倍分高い（解像力： $\gamma = 0.8 \sim 1.2$ ）。

【0029】この特定のレジストには、 514 nm の光を最も有効に利用するために、光酸発生剤を増感するようにデザインされている増感剤パッケージを使用したが、このレジストは紫外外光に対しても優れた感度を示す。 15 mJ/cm^2 の照射量において、このレジストで、1 ミルの解像力が得られた。シリコン基板上に、PE-500 投影プリンターにより $1.25 \mu\text{m}$ ライン／間隔を印刷することによって解像力拡大性が証明された。

【0030】本発明の利点としては、本発明の材料は、強固なフィルムを形成し、酸触媒により脱保護化学変化することができ、高い解像力で画像を形成し、かつまた

10

炭酸ナトリウム／水で現像することができる。これらの特有の性質は、単量体の比率および分子量の両方を調整することによって、予想外の程度にまで「調和」させることができる。すなわち、TBMA は化学的に増幅されるレジストの基礎である酸感受性を提供する。無活性の単量体（MMA）は、改善された機械的性質を付与し、かつまた感光速度を減少させることなく、この三元共重合体中における光酸発生剤の溶解度を増大させる。第三の単量体（MMA）は、コントラストに影響を及ぼすことなく、露光されたレジストの現像速度を変更する働きをする。すなわち非露光領域は現像剤に対して不活性のままである。

【0031】本発明を好適態様に関して、特に記載し、説明したが、形態および詳細において、本発明の本質および範囲から逸脱することなく、種々の変更をなしうることは、当業者に理解されることである。

フロントページの続き

(72)発明者 グレゴリー・マイクル・ウォールラフ
アメリカ合衆国カリフォルニア州 (95123)
サンホゼー、ウォールナットプロツサムド
ライブ5583

(72)発明者 ローガン・ロイド・シンプソン
アメリカ合衆国テキサス州 (78750) オースティン、オールドステイジトレイル
12112
(72)発明者 ウィリアム・ダイナン・ヒンズバーグ・ザード
アメリカ合衆国カリフォルニア州 (94539)
フリモント・ラデロストリート40635

THIS PAGE BLANK (USPTO)